

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-296640

(43)Date of publication of application : 21.10.1992

(51)Int.Cl.

G01N 21/55

(21)Application number : 03-084348

(71)Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.03.1991

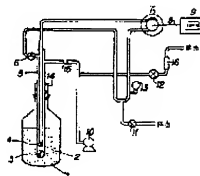
(72)Inventor : SAWA YASUHISA
DAIKYUJI SHINICHI

(54) KNEADED GUM DISPERSION EVALUATION METHOD AND SAMPLE PREPARATION APPARATUS

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable truncation for samples of variety of gums and variety of gum combination compositions by quantitatively supplying vaporized gas of liquid nitrogen in a space below a sample mount, and controlling the temperature of the gum sample in a range from a normal temperature within a particular negative temperature range.

CONSTITUTION: A liquid sucking tube 5 having the first check valve 3 and the second check valve 4 is inserted into a liquid nitrogen thermos-bottle 1, so that liquid nitrogen 2 is sucked by means of a bellows type reciprocating pump 10. When the pump 10 becomes possible to achieve pressurization, the sucked liquid nitrogen 2 is conveyed to a sample mount 7 through a cycling flow route. The amount of the liquid nitrogen conveyed to the sample mount 7 can be supplied quantitatively by controlling the amount of the exhausted gas through the control of the system internal pressure carried out by means of a pressure gauge 13 and the opening degree of a valve 11, and adjustment of a flowmeter 16 and the opening degree of a valve 12. Accordingly, the temperature of the sample mount can be controlled in a range from a normal temperature to -130°C . As a result, work-standardization, and a sample with an arbitrary thickness larger than about $5\mu\text{m}$ can be cut.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

特開平4-296640

(43) 公開日 平成4年(1992)10月21日

(51) Int. Cl.³

G 0 1 N 21/55

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7370-2 J

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21) 出願番号 特願平3-84348

(22) 出願日 平成3年(1991)3月26日

(71) 出願人 000006644

新日鐵化学株式会社

東京都中央区銀座5丁目13番16号

(72) 発明者 澤 泰久

福岡県北九州市小倉北区片野1丁目2-11

(72) 発明者 大休寺 真一

福岡県北九州市小倉北区中井4丁目7-6

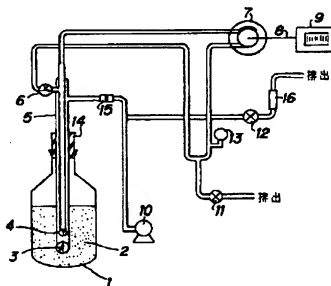
(74) 代理人 井理士 藤本 博光 (外2名)

(54) 【発明の名称】 練りゴムの分散度評価方法および試料作成装置

(57) 【要約】

【構成】 練りゴム中の充填剤の分散度を評価する方法であって、ゴム試料へ直射照明と落射照明を併用して照射し、その顕微鏡像のゴム基材部分と充填剤の凝集塊部分との光の反射率の差を画像解析装置内で濃淡の階調差に変換し、凝集塊部分の割合を検出し、分散度を評価する方法およびそのゴム試料を常温から-130℃との広範囲に制御された装置で5 μ m以上の厚みに作成する装置。

【効果】 本発明の装置を使用することによって、ゴム切片試料作成に当り、全く熟練が不必要となり、各種ゴムや様々なゴム配合組成物の試料用裁断が可能となった。本発明方法により、ゴム配合組成物の分散評価を定量的に且つ実用的評価が可能となったので、分散の良否や最適な混練条件などの決定が可能となった。測定精度も従来の $\pm 5\%$ 程度から $\pm 2\%$ まで改良された。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 練りゴム中の充填剤の分散度を評価する方法において、ゴム試料へ直射照明と落射照明を併用して照射し、その顕微鏡像のゴム基材部分と充填剤の凝集塊部分と光の反射率の差を画像解析装置に取り込み、ゴム基材部分と凝集塊部分との反射率の差を画像解析装置内での濃淡の階調差に変換し、凝集塊に相当する凹凸部分の割合を抽出し、凝集塊が全体のゴム基材に占める率を計算することを特徴とする練りゴムの分散評価方法。

【請求項2】 液体窒素マホー瓶、下部に液体窒素を気化したガス循環部を有する試料台、該マホー瓶より試料台下部を経由して該マホー瓶に戻る窒素循環流路、窒素一部排出流路、循環ポンプを含む、試料台下に液体窒素が気化したガスを定量的に供給することによりゴム試料を常温から-130℃の広範囲に制御する請求項1の方法に使用する練りゴムの試料作成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ゴムやゴム薬品および充填剤がパンバリーミキサーやロール等で混練された時に混合分散されているか否かを判断する練りゴムの分散度評価方法および分散状態を評価するためのゴム切片試料を作成する装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来知られている分散評価は、目視（肉眼）判定方法としてレールズバックの分散度標準写真と比較する方法とASTM-D2663-82-A法の分散度標準写真と比較する方法がある。これらに簡便ではあるが、個人差が大きく精度的に問題があり、大まかな*

*判定にしか使用できない。

【0003】またASTM-D2663-82-B法は凝集塊カウント法と呼ばれている方法である。これは試験片を顕微鏡で観察しながら、ゴム表面に存在する分散不良としての凹凸物を凝集塊としてカウントする方法である。この計測方法は、顕微鏡の視野内に0.1mm間隔の格子線を100×100で引いた格子ガラスを入れ、その中の1万個の網目にかかる凹凸物の占める網目数を数えて計算で算出する方法である。以上が今日一般に行われている練りゴムの分散評価方法である。

【0004】本発明は、このASTM-D2663-82-B法に改良を加え、画像解析装置を使用して計測し、定量的に評価する方法である。従来のASTM-D2663-82-B法では、顕微鏡で覗いたゴム切片表面の凹凸物の大きさを接眼レンズ部に装着した格子ガラスの網目を利用して数える。実際には顕微鏡を覗きながら図2に示した斜線部分の網目数を数えるのであるが、境界にある網目はその1/2以上の面積を占めているもののみを数える。

【0005】1/2以上か否かは測定者の判断に委ねられており、一度数えた網目に印が出来ないことから重複して数えたり、また数えそこなったりすることがあり、非常に誤差の大きい測定方法である。分散度D(%)は、下記の式で計算される。

$$D = 100 - S U / L$$

但し、U：5視野について数えた網目数の平均値

S：カールしたゴム切片を伸ばすのに使った溶剤（ナフ）による面積膨張率

L：配合されているカーボンブラックの全容積率(%)

実際には次式で求める。

$$L = \frac{(\text{カーボンブラックの重量}) \times (\text{カーボンブラックの容積})}{(\text{カーボンブラックの容積}) \times (\text{窒素の重量})} \times 100$$

この方法は、Uが過大になり易く、極端な場合は負の分散度を与えることがある。原因としては、顕微鏡で観察した時、凹凸部周辺のゴム質部分まで僅かに凹凸状になって観察される。極端な場合は、凹凸の数が多いと表面全体が波を打った状態となり、実際の凹凸物の占める面積より大きく数えてしまう。

【0006】一方、測定に供するゴム切片の作成方法としては、一つの方法として試料ブロックに接着剤で固定したゴム試片を液体窒素溶液中に浸漬して、凍結させ、凍結した試料を台ごとマイクロームに取り付け、ゴム試片がガラス転移温度になったと推定された時、一気にマイクロームのカッターで裁断し、目的のゴム切片を得る。この方法自体は簡便であるが、ガラス転移温度になったかどうかの判断が出来ようになるまでは、かなりの熟練度を要し、個人の感性に大きく左右され、誰でも出来るというようなものではない。

【0007】もう一つの方法としては、ウルトラマイクロ

ームを使用する方法がある。これはクライオミクロームとして開発された装置で液体窒素供給装置を備えたマイクロームである。従って液体窒素の供給量を調整することで試料台の温度をコントロールすることが可能であり、目的の温度で裁断が可能である。また試料台は側面冷却のため構造上、鳥口式で試料を挟んで締めつける方式である。そのため試料の大きさは、5×5mm～5×10mmが限度である。本発明で使用する練りゴムの分散評価方法に用いる試料片は、光学顕微鏡で比較的低倍率（約20倍）で行なうことと測定視野の数倍の均一照明領域を必要とするため、上記の試料の大きさでは不十分である。また装置はオープンタイプであり、試料台周辺に霜が付き易く裁断作業に支障となることがある。

【0008】このウルトラマイクロームは本来透過型電

子顕微鏡用の試料作成装置として開発されたもので、得られるゴム切片の厚みは0.1～5μmの薄い試料である。このように薄いゴム切片は断断時にロール状に巻き上がるので溶剤（ナフサ等）に浸して広げる必要がある。この時、ゴム切片は膨潤するので補正の必要がある。膨潤度合は変化するため、一定の補正係数をかけても完全ではなく、分析誤差を大きくする要因となる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はゴム基材表面に存在する分散不良としての凹凸部を凝集塊として割合を測定する際に、測定者の判断等、人的バラツキが入らないような測定方法を提供し、分散評価を定量的に信頼性がおけるよう且つ、測定精度よく測定する方法を提供することである。またこの方法に使用するゴム試料を作成する装置を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の問題点を解決するため鋭意研究を行った。その結果、光学顕微鏡の試料台にゴム切片を載せ、直射照明と落射照明とを当てると分散不良部は僅かな凹凸部分とっており、ゴム基材部は滑らかで照明を当てると凝集塊部分と反射率が違うことを見出した。そこで、従来の光学顕微鏡を覗いてカウントする方法を変え、顕微鏡像を直接画像解析装置に取り込み、前記反射率の差を画像解析装置内での濃淡の階調差に変換し、凝集塊部分である凹凸部分のみを取り出せることを見出した。

【0011】すなわち、本発明は、(1) 繰りゴム中の充填剤の分散度を評価する方法において、ゴム試料へ直射照明と落射照明を併用して照射し、その顕微鏡像のゴム基材部分と充填剤の凝集塊部分との光の反射率の差を画像解析装置に取り込み、ゴム基材部分と凝集塊部分との反射率の差を画像解析装置内での濃淡の階調差に変換し、凝集塊に相当する凹凸部分の割合を検出し、凝集塊*

*が全体のゴム基材に占める率を計算することを特徴とする繰りゴムの分散評価方法であり、

【0012】(2) 液体窒素マホー瓶、下部に液体窒素を気化したガス循環部を有する試料台、該マホー瓶より試料台下部を經由して該マホー瓶に戻る窒素循環回路、窒素一部排出管路、循環ポンプを含む、試料台下に液体窒素が気化したガスを定量的に供給することによりゴム試料を常温から-130℃の広範囲に制御する前項1の方法に使用する繰りゴムの試料作成装置である。

10 【0013】以下に本発明を詳細に説明する。本発明で直射照明と落射照明を併用するのは凹凸部分に影が出来ないようにするためである。直射照明は光学顕微鏡の対物レンズ部を通して透過するBDレンズ（乱反射光がレンズの外側周囲から均一に、照射される暗視野用レンズ、Black and Dark Lens）等を使用する。落射照明は、左右から照射出来るダブルアームファイバー式照明装置等を使用する。落射照明(A)と直射照明(B)の光量は、A=60～70%、B=30～40%程度が好ましい。特に分散の悪い材料については、A=60%、B=40%が最も好ましい。

20 【0014】こうして画像解析装置に取り込んだ分散不良部の凝集塊の凹凸物の像をコントラスト強調や、シェーディング補正などの処理を施した後、2値化像にする。この2値化像について、凹凸物像の占める面積が測定区画面積に占める面積率を求める。これから、次式により分散率(Dc)……Dispersion conclusion index)を算出する。

$$\text{分散率}(Dc\%) = \left\{ \frac{U \times P}{L} \right\} \times 100$$

但し、

U=画像解析装置から撮った撮像像の面積

L=撮像像の面積

P=撮像像の濃淡の階調差

U=撮像像の濃淡の階調差

L=撮像像の面積

P=撮像像の濃淡の階調差

P=断断時に生じる歪み率補正係数

【0015】分散評価に使用する試料の作成は、以下に述べる装置及び作成方法で解決した。基本的に、既存の冷却チャンバー内に組み込まれた冷凍マイクロームを使用するが、これらの冷却能力は室温～-40℃であり、ゴム組成物のガラス転移温度は、低いものでは、-120℃程度であり、能力不足である。そこで本発明者らは試料台の下に液化窒素を気化したガスを定量的に供給する装置を併用することで、-130℃までの任意の温度に調節できるようにし、試料台の大きさについては直接試料台に窒素ガス循環パイプを通すことにより、4

40 0mmφ以上の大型の試料台を取り付けられるようにした。試料の取り付けは試料台に接着剤で固定することにより、最大25×25mmの大きいゴムブロックまで切断できるようにした。又試料の厚さについても5μm以上の任意の厚みでカット出来るように設備改造し、従来の問題を解決した。5μm以上の厚みの細断が可能なので、実際には20×30mmで細断するとカールしくなるといふ利点を有する。問題であった露つきは、冷却チャンバーの温度を常時-35℃以下に保持することで解決した。

50 【0016】具体的に、図1に示す装置で、液体窒素

用マホー瓶1に第1逆止弁3、第2逆止弁4の2つの弁を持つ液吸入管5を挿入し、ペローズ式往復ポンプ10により液体素素を吸引する。ポンプがプレッシャー圧になると吸引した液体素素が試料台7の方に送られる。この時、試料台に送られる液体素素ガスの量は圧力計13とバルブ11の開度を系内圧力の制御を行い、更に流量計16とバルブ12の開度を調節して排出ガスを制御することで定量的に供給することを可能にした。

【0017】これにより、試料台の温度は、常温から-130℃の広範囲の制御が可能となり、従来のクライオミクロームやウルトラミクロームなどと比較しても大幅な能力向上が出来る。

【0018】以上の結果により、従来、かなり高度な熟練を必要としていたゴム切片試料作成作業も作業標準化することで、全く熟練が不要となり、各種ゴムや様々なゴム配合組成物の裁断を可能とした装置が完成した。実際にゴム配合組成物を裁断する温度は、その配合組成物のガラス転移温度よりも少し高い温度が好ましいことも判った。

【0019】本発明により、ゴム配合組成物の分散評価を定量的に、且つ、実用に適した数値で評価が可能となったので、分散の良否や最適な混練条件などの決定などが可能となった。又、測定精度については、本発明者の実験値では、従来 $\pm 5\%$ であったものが、 $\pm 2\%$ まで改良できた。

【0020】

【実施例】以下に本発明の分散度評価方法とASTM-D2663-82-B法に準じたLM分散度(Light Microscopic Dispersion Index)の関係、ミキサーでの混練時間と分散度の変化、ミキサー充填率およびカーボンブラックの造粒ビードの硬さと分散度の関係を示して、本発明の実施例とする。

【0021】(実施例1)図3は、現行法のASTM-D2663-82-B法に準じたLM分散度と本発明による新法の関係を表した図である。分散度の高い位置では良い相関を示すが、分散度の低い位置ではかなりズレがあることが判明する。Dci値15%の時、LM分散度は、0の値となり、負の分散度を示すことがあることを示している。

【0022】(実施例2)ミキサーでの混練時間を変化させて、分散度の変化を調べた結果を図4に示す。混練時間が3分以上になると急激に分散が違ふことを示している。

【0023】(実施例3)図5は、ミキサー充填率およびカーボンブラックの造粒ビードの硬さと分散度の関係

を示したものである。分散度には、ミキサー充填率が大きく寄与することを示している。また、カーボンブラックの造粒ビードの硬さには適度な値があることを示している。

【0024】

【発明の効果】従来、かなり高度な熟練を必要としていたゴム切片試料作成作業も本発明の装置を使用し、作業標準化することによって、全く熟練が不要となり、各種ゴムや様々なゴム配合組成物の試料用裁断も可能となった。本発明により、最適裁断温度も明らかになった。本発明により、ゴム配合組成物の分散評価を定量的に、且つ、実用に適した数値量として計測できるようになったので、分散の良否や最適な混練条件などの決定が可能となった。測定精度についても、本発明者の実験値では、従来法で $\pm 5\%$ であったものが、 $\pm 2\%$ まで改良された。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の試料作成装置の立面断面図を示す。

【図2】ASTM-D2663-82-B法の格子ガラスと凹凸像を示す。境界を含む網目が斜線部を1/2含むかどうか判断に迷う場合のあることを示す。

【図3】従来法のASTM-D2663-82-B法に準じたLM分散度と本発明方法による測定値の相関図を示す。

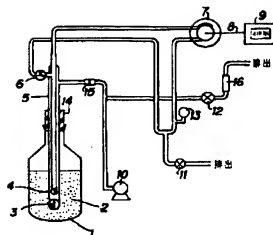
【図4】ミキサーでの混練時間と分散度の変化を示す。

【図5】ミキサー充填率およびカーボンブラックの造粒ビードの硬さと分散度の関係を示す。

【符号の説明】

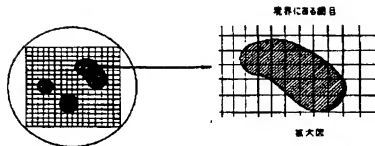
- 1 マホー瓶
- 2 液体素素
- 3 第1逆止弁
- 4 第2逆止弁
- 5 液吸入管
- 6 第3逆止弁
- 7 試料台
- 8 温度センサー
- 9 温度表示計
- 10 ペローズ式ポンプ
- 11 第1ストップバルブ
- 12 第2ストップバルブ
- 13 圧力計
- 14 ゴム栓
- 15 ワンタッチ式ジョイント
- 16 流量計

【図1】



【図2】

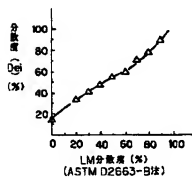
電子ガラスと凹凸電 (顕微鏡)



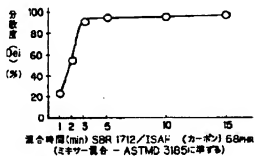
電界に誘引される粒子

炭素繊維

【図3】



【図4】



【図5】

